



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

GP1713

#2

7-25-00

In re application of:

KAWAZURA et al.

Serial No.: 09/506,443

Group Art Unit: 1713

Filed: February 18, 2000

Examiner:

For: RUBBER COMPOSITION

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

July 20, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C.

119 is hereby claimed:

- (1) Japanese Patent Appl. No. 11-050710;  
dated February 26, 1999
- (2) Japanese Patent Appl. No. 2000-041396;  
dated February 15, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications are filed herewith.

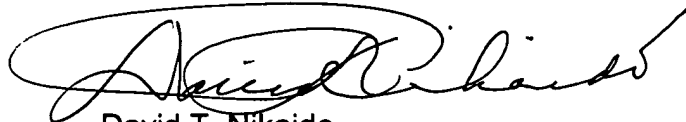
It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of the documents.

RECEIVED  
JUL 21 2000  
TC 170 MAIL ROOM

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC



David T. Nikaido  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 22,663

Atty. Docket No.: P21-9056

Arent Fox Kintner Plotkin & Kahn, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036-5339  
Telephone No. (202) 857-6000  
Facsimile No. (202) 638-4810

DTN/hk  
Enclosure: Priority Documents (2)

RECEIVED  
JUL 21 2006  
TC 1700 MAIL ROOM

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月26日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第050710号

出 願 人

Applicant (s):

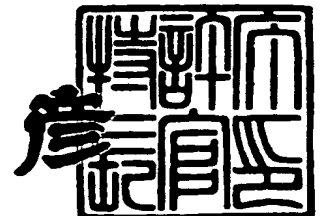
横浜ゴム株式会社  
日本ゼオン株式会社

RECEIVED  
JUL 21 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3092389

【書類名】 特許願

【整理番号】 985032

【提出日】 平成11年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08L 7/00  
C08L 9/00  
C08L 9/06

【発明の名称】 ゴム組成物

【請求項の数】 4

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内  
【氏名】 川面 哲司

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内  
【氏名】 川添 真幸

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内  
【氏名】 中村 昌生

【特許出願人】  
【識別番号】 000006714  
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000229117  
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100088269

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸田 利雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【包括委任状番号】 9105440

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーを含むゴムから選ばれた少なくとも2種のジエン系ゴムからなり、かつ2つのポリマー相AおよびBを形成する非相溶ポリマーブレンド系に、(ii) 少なくとも2つの互いに非相溶性のブロックa及びbであって、ブロックaが前記ポリマー相Aと相溶性でポリマー相Bとは非相溶性であり、かつブロックbが前記ポリマー相Bと相溶性でポリマー相Aとは非相溶性であるブロックa及びbを有し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマーをブロックコポリマーを含む全ポリマー成分100重量部あたり0.1～20重量部配合してなり、かつ、(iii) 前記ポリマー相A及びBの各相を形成するポリマーの分子量が下記の式(I)及び(II)：

【数1】

$$S_A = \frac{Mw_{30}(A)}{Mw(a)} \leq 1.2 \quad (I)$$

$$S_B = \frac{Mw_{30}(B)}{Mw(b)} \leq 1.2 \quad (II)$$

(式中、 $Mw_{30}(A)$ ：ポリマー相Aを形成するポリマーの低分子量部分の分子量値、

$Mw_{30}(B)$ ：ポリマー相Bを形成するポリマーの低分子量部分の分子量値、

$Mw(a)$ ：ブロックコポリマーのaブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$ ：ブロックコポリマーのbブロックの重量平均分子量)

を満足するゴム組成物。

【請求項2】 さらに前記ブロックa及びポリマー相Aに相溶性であるポリマーα、及び／又は、前記ブロックb及びポリマー相Bに相溶性であるポリマー

$\beta$  を、前記ブロックコポリマー 100 重量部に対し 5～200 重量部配合してなり、かつ、ポリマー  $\alpha$  及び  $\beta$  の重量平均分子量が、下記の式 (III) 及び (IV) :

【数 2】

$$S_{\alpha} = Mw(\alpha) / Mw(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_{\beta} = Mw(\beta) / Mw(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

(式中、

$Mw(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$Mw(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$Mw(a)$  : ブロックコポリマーの a ブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$  : ブロックコポリマーの b ブロックの重量平均分子量)

を満足する請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 (i) 共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーを含むゴムから選ばれた少なくとも 2 種のジエン系ゴムからなり、かつ 2 つのポリマー相 A および B を形成する非相溶ポリマーブレンド系に、(ii) 少なくとも 2 つの互いに非相溶性のブロック a 及び b であって、ブロック a が前記ポリマー相 A と相溶性でポリマー相 B とは非相溶性であり、かつブロック b が前記ポリマー相 B と相溶性でポリマー相 A とは非相溶性であるブロック a 及び b を有し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマーをブロックコポリマーを含む全ポリマー成分 100 重量部あたり 0.1～20 重量部配合してなり、前記ブロック a 及びポリマー相 A に相溶性であるポリマー  $\alpha$ 、及び／又は、前記ブロック b 及びポリマー相 B に相溶性であるポリマー  $\beta$  を、前記ブロックコポリマー 100 重量部に対し 5～200 重量部配合してなり、かつ、ポリマー  $\alpha$  及び  $\beta$  の重量平均分子量が、下記の式 (III) 及び (IV) :

【数 3】

$$S_{\alpha} = Mw(\alpha) / Mw(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_{\beta} = Mw(\beta) / Mw(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

(式中、

$Mw(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$Mw(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$Mw(a)$  : ブロックコポリマーの a ブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$  : ブロックコポリマーの b ブロックの重量平均分子量)

を満足するゴム組成物。

【請求項 4】 少なくとも 2 つの互いに非相溶性のブロック a 及び b を有し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマー 100 重量部に対し、前記ブロック a に相溶性であるポリマー  $\alpha$  及び／又は前記ブロック b に相溶性であるポリマー  $\beta$  を、前記ブロックコポリマーに対し 5 ～ 200 重量部配合してなり、かつ、ポリマー  $\alpha$  及び  $\beta$  の重量平均分子量が、下記の式 (III) 及び (IV) :

【数 4】

$$S_{\alpha} = Mw(\alpha) / Mw(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_{\beta} = Mw(\beta) / Mw(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

(式中、

$Mw(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$Mw(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$Mw(a)$  : ブロックコポリマーの a ブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$  : ブロックコポリマーの b ブロックの重量平均分子量)



を満足するポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物に関し、更に詳しくはタイヤトレッド、サイド、その他ゴム製品に使用するのに適した引張強度、伸び及び耐摩耗性などが改良されたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車などのタイヤ用ゴム組成物などにおいて、各種性能の改善が求められており、そのためタイヤトレッド用ゴムその他において、複数のポリマーをブレンドして使用することが行われているが、これらのポリマー同士が非相溶性である場合、相分離界面が存在する。多くの場合、この界面が破壊の起点となり引張強さ、引裂強さ、耐摩耗性などに悪影響をあたえと考えられる。しかしながら、タイヤを始めとしたゴム製品においては加硫という特殊な工程を含むため、通常のゴム／樹脂系、樹脂／樹脂系で行われている様な相構造制御のためのブロックコポリマーの分子設計をそのまま適用することができない。したがってゴム／ゴムブレンドの相分離界面の問題は充分検討されておらず、この問題の解決方法も見い出されていなかった。

【0003】

従来、ブロックコポリマーを配合してポリマーブレンドの非相溶性に基づく破壊強度の低下は十分に検討されておらず、天然ゴム（NR）／ポリブタジエンゴム（BR）のブレンド系に、ポリブタジエン（BR）とポリイソプレン（IR）とのブロック共重合体を少量配合することが、J. Appl. Polym. Sci., 49（1993）及び RCT. 66（1993）に僅かに記載されているに過ぎない。しかしながら、これらの文献に用いられているブロックコポリマーの組成は、BRとの相溶性が不十分であるため、使用するためには性能が満足できるものではない。またシス-BR／SBRの非相溶ポリマーブレンド系に耐摩耗性を良くするためにシス-BRを加えることが試みられているが、ウェット

制動性能が低下するためシスーBRの添加量に限界があり、実用性に問題があった。その他、本発明の発明者らによる提案（特開平7-188510号公報、同8-134267号公報、同8-193147号公報、同8-193146号公報、同8-193145号公報、同8-283465号公報、同8-302071号公報、同10-007844号公報及び同10-036465号公報）を除けばゴム組成物にブロックポリマーを相溶化剤として配合した例は知られていない。本発明者らによる提案にはゴム組成物のマトリックスを形成するゴム成分と、添加するブロックポリマーの分子量との関係について明確としておらず、その後の検討の結果この点が明らかとなり本発明を完成するに至った。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は前述の従来技術の問題点を排除して引張強度、伸び及び耐摩耗性などが改良されたゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、(i)天然ゴム(NR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエン共重合体ゴム(SBR)、スチレンイソブレン共重合体ゴム(SIR)及びスチレンイソブレンブタジエン共重合体ゴム(SIBR)から選ばれた少なくとも2種のジエン系ゴムからなり、かつ2つのポリマー相AおよびBを形成する非相溶ポリマーブレンド系に、(ii)少なくとも2つの互いに非相溶性のブロックa及びbであって、ブロックaが前記ポリマー相Aと相溶性でポリマー相Bとは非相溶性であり、かつブロックbが前記ポリマー相Bと相溶性でポリマー相Aとは非相溶性であるブロックa及びbを有し、イソブレン、ブタジエン及びスチレンから選ばれたモノマーからなるブロックコポリマーをブロックコポリマーを含む全ゴム成分100重量部あたり0.1~20重量部配合してなり、かつ、(iii)前記ポリマー相A及びBの各相を形成するポリマーの分子量が下記の式(I)及び(II)：

## 【0006】

【数 5】

$$S_A = \frac{Mw_{30}(A)}{Mw(a)} \leq 1.2 \quad (I)$$

$$S_B = \frac{Mw_{30}(B)}{Mw(b)} \leq 1.2 \quad (II)$$

【0 0 0 7】

(式中、 $Mw_{30}(A)$  : ポリマー相 A を形成するポリマーの低分子量部分の分子量値、

$Mw_{30}(B)$  : ポリマー相 B を形成するポリマーの低分子量部分の分子量値、

$Mw(a)$  : ブロックコポリマーの a ブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$  : ブロックコポリマーの b ブロックの重量平均分子量)

を満足するゴム組成物が提供される。

【0 0 0 8】

本発明に従えば、さらに、前記ブロック a 及びポリマー相 A に相溶性であるポリマー  $\alpha$ 、及び／又は、前記ブロック b 及びポリマー相 B に相溶性であるポリマー  $\beta$  を、前記ブロックコポリマー 1 0 0 重量部に対し 5 ~ 2 0 0 重量部配合してなり、かつ、ポリマー  $\alpha$  及び  $\beta$  の重量平均分子量が、下記の式 (III) 及び (IV)

:

【数 6】

$$S_\alpha = Mw(\alpha) / Mw(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_\beta = Mw(\beta) / Mw(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

(式中、

$Mw(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$M_w(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$M_w(a)$  : ブロックコポリマーの  $a$  ブロックの重量平均分子量、

$M_w(b)$  : ブロックコポリマーの  $b$  ブロックの重量平均分子量)

を満足する前記ゴム組成物が提供される。

【0009】

本発明に従えば、更に、少なくとも2つの互いに非相溶性のブロック  $a$  及び  $b$  を有し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマー 100 重量部に対し、前記ブロック  $a$  に相溶性であるポリマー  $\alpha$ 、及び／又は、前記ブロック  $b$  に相溶性であるポリマー  $\beta$  を、前記ブロックコポリマーに対し 5 ～ 200 重量部配合してなり、かつ、ポリマー  $\alpha$  と  $\beta$  の重量平均分子量が、下記の式 (III) 及び (IV) :

【0010】

【数7】

$$S_{\alpha} = M_w(\alpha) / M_w(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_{\beta} = M_w(\beta) / M_w(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

【0011】

(式中、

$M_w(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$M_w(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$M_w(a)$  : ブロックコポリマーの  $a$  ブロックの重量平均分子量、

$M_w(b)$  : ブロックコポリマーの  $b$  ブロックの重量平均分子量)

を満足するポリマー組成物が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、互いに非相溶な2種類以上のゴムからなるゴム組成物に、少な

くとも2種の非相溶性のジエン系ゴムの分子量と特定の関係の2種の分子量のブロックからなる非相溶性のブロックポリマーを配合することによって、前記目的を達成できることを見出した。

#### 【0013】

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、(i) NR, IR, BR, SBR, SIR 及び SIBR の少なくとも2種の非相溶性ゴムからなる2つのポリマー相A及びB (好ましいA/B重量比は90/10~10/90、更に好ましくは85/15~15/85) の非相溶ポリマーブレンド系に、(ii) イソプレン、ブタジエン及びスチレンから選ばれたモノマーからなる少なくとも2つのブロックを有し、その各ブロックa及びbが互いに非相溶性で、ブロックaはポリマー相Aと相溶性でポリマー相Bと非相溶性であり、ブロックbはポリマー相Bと相溶性でポリマー相Aと非相溶性であるブロックコポリマーa及びb (好ましいa/b重量比は80/20~20/80、更に好ましくは60/40~40/60) を、ブロックコポリマーを含む全ゴム成分100重量部当り0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部を配合して得られ、かつ(iii) ポリマー相A及びBの各相を形成するポリマーの分子量が前記式(I)及び(II)を満足するものでなければならない。なお、 $S_A$  及び  $S_B$  は好ましくはそれぞれ0.1~1.2, 更に好ましくは0.3~1.0である。

#### 【0014】

$S_A$  の値および  $S_B$  の値が1.2を越えるとゴム成分を混練中に添加したブロックコポリマーが良好に拡散せず相溶化剤としての効果を十分に発揮できない。

なお、前記ポリマー相A及びBを形成するポリマーの低分子量部分の分子量は図1に示すようなGPCで測定した分子量分布曲線を図2に示したような積分分子量曲線に変換し、その累積面積30%に相当する分子量値として求めたものをいう。GPCの測定は、例えばTHFにポリマー試料を溶解し、0.5ミクロンのフィルターで不溶ゲル成分を除いた後に行い、標準ポリスチレンの溶出量から得た関係式より分子量を算出することで行う。

#### 【0015】

また、少なくとも2つの互いに非相溶性のブロックa及びbを有し、共役ジエ

ン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマーに、さらに前記ブロック a 及びポリマー相 A に相溶性であるポリマー  $\alpha$  及び／又は前記ブロック b 及びポリマー相 B に相溶性であるポリマー  $\beta$  であって、下記の式 (III) 及び (IV) ;

【0016】

【数 8】

$$S_{\alpha} = Mw(\alpha) / Mw(a) \leq 1.2 \quad (III)$$

$$S_{\beta} = Mw(\beta) / Mw(b) \leq 1.2 \quad (IV)$$

【0017】

(式中、

$Mw(\alpha)$  : ポリマー  $\alpha$  の重量平均分子量、

$Mw(\beta)$  : ポリマー  $\beta$  の重量平均分子量、

$Mw(a)$  : ブロックコポリマーの a ブロックの重量平均分子量、

$Mw(b)$  : ブロックコポリマーの b ブロックの重量平均分子量)

を満足するポリマーを予め配合してもよく、ゴムの混合時のブロックコポリマーの分散性を高め、より良好な破壊強度を得ることができる。

【0018】

なお、 $S_{\alpha}$  及び  $S_{\beta}$  は、それぞれ好ましくは 0.1 ~ 1.2、更に好ましくは 0.3 ~ 1.0 である。

【0019】

特に、ポリマー相 A を形成するポリマーの低分子量分が少量の場合には  $\alpha$  を添加し、ポリマー相 B を形成するポリマーの低分子量分が少量の場合には  $\beta$  を添加するのがよい。従って、上記式 (I) 及び／又は (II) を満たさない場合にも、ポリマーの  $\alpha$  又は  $\beta$  を配合することにより、本発明の効果を得ることができる。

【0020】

ここでポリマー  $\alpha$  又は  $\beta$  としては、適当な分子量を有する IR, BR, SBR

及びSIBRなどのゴムが好ましいが、最終的に得られるゴム組成物の加硫物性を損なうことなく、ブロックポリマーの混合時の分散性を高めるという目的を果たすものであれば、ゴムに限らず、その他のポリマーを使用してもよい。

【0021】

ポリマー $\alpha$ 及び／又は $\beta$ の配合量は、ブロックコポリマー100重量部に対し、5～200重量部、好ましくは20～100重量部とするのがよい。5重量部よりも少ないと期待される効果が発現せず、また、200重量部を超えると、弾性率や破壊強度の低下で物性面に悪影響を与えたり、原料のムーニー粘度の低下により取扱いを困難にする場合がある。

【0022】

本発明において使用するブロック共重合体の製造方法は、格別限定されるものではないが、例えば、炭化水素系溶媒中で開始剤として有機活性金属を用い、イソプレン、ブタジエン、スチレンのモノマーを重合して製造する方法によって行うことができる。有機活性金属としては、例えば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、有機ランタノイド系列希土類金属化合物などのアニオン重合可能な有機活性金属が挙げられる。これらの中でも、有機アルカリ金属化合物が特に好ましい。

【0023】

本発明に従えば、前記式(I)及び(II)を満足するように各ポリマー相を形成するポリマーの一部として、低分子量のポリマー（例えばIR, BR, SBR, SIBR）を更にブレンドしてもよい。かかる低分子量のポリマーの配合量は好ましくは全ゴム成分100重量部当たり1～50重量部である。この配合量が多過ぎると引張強さなどの低下を招くので好ましくない。

【0024】

本発明で用いるポリマー相A及びBからなる非相溶ポリマーブレンドはNR, IR, BR及びSBR等の共役ジエン及び／又は芳香族ビニルモノマーを含むポリマーから2種以上を選んで二つの非相溶ポリマー相A及びBを構成するようにすれば特に制限はない。また本発明で用いるブロックa及びbから成るブロックコポリマーは前記条件を具備した任意のポリマーとすることができ、例えばBR

ブロック、SBRブロック、IRブロック、SIR（スチレンイソプレンゴム）ブロック、BIR（ブタジエンイソプレン）ブロック、SBIR（スチレンブタジエンイソプレン）ブロックなどを適宜組み合わせて用いることができる。

【0025】

このような非相溶ポリマーとブロックコポリマーとの組み合わせの典型的な例をあげれば、以下の通りである。

【0026】



【表 1】

表 1

マトリックスポリマー A/B	ブロックポリマー (a/b)
NR/SBR (但しBd部ビニル量が 約60wt%以下)	IR/SBR (Bd部ビニル含量が (60wt%以下程度) ) 又は SBR/SBR (St量20重量%程度 (Bd部ビニル含量が70wt%程度)
NR/BR (シス含量90wt%以上)	IR/SBR (St量20重量%程度 (Bd部ビニル含量が50wt%程度)

【0027】

もちろん上記の例示に限定されるものではない。

本発明に係るゴム組成物には、その用途に従って従来の一般的配合剤、例えば、カーボンブラック、シリカなどの従来汎用されている補強性充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫助剤、ワックス、樹脂、加硫系配合剤などを適宜使用することができる。さらに発泡剤、低湿可塑剤や短繊維などを使用することもできる。

## 【0028】

本発明に従ったゴム組成物をブレンドするに当っては、先ずゴム（マトリックスゴムおよびブロックコポリマー）及び例えば加硫系配合剤を除くその他の配合剤を常法に従って混合し、次に加硫系配合剤をブレンドすることが好ましい。勿論、これらの配合成分の一部を別途配合しても本発明の目的を損なわない限り本発明の技術的範囲内に入ることはいうまでもない。またブレンド手段も従来通りのものとすることができる。

## 【0029】

本発明のゴム組成物にかかわる配合物は一般的な方法で加硫することができる。前述の添加剤の配合量も一般的な量とすることができ、また加硫条件も一般的な条件とすることができる。

## 【0030】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

## 【0031】

標準例 1 ～ 5、実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 8

表II、表III 及び表IVに示す配合のA相ポリマー、B相ポリマー及び必要によりポリマー $\alpha$ 又は $\beta$ を配合したブロックコポリマー（重量部）を用いて、表II、表III 及び表IVの配合（重量部）の各成分（A相及びB相として使用したポリマーの特性は表Vに、そしてブロックポリマーの特性を表VI、そしてポリマー $\alpha$ 及び $\beta$ の特性を表VIIに示す）を1.5リットルのバンバリミキサーで4分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表IIに示す通りであった。

## 【0032】

混合方法

実施例ならびに比較例はすべて以下の混合仕様に従って混合した。

1) ローター回転数 : 60 rpm

2) 温度調整 : 50℃

3) 投入仕様 :

0' ... ゴム成分 (マトリックスゴム、ブロックコポリマー)

1' ... カーボンブラック半量、亜鉛華、ステアリン酸

2' 30" ... カーボンブラック半量、老化防止剤、ワックス、アロマオイル

3' 30" ... ラム上下 (ラム部の掃除)

4' 00" ... 放出

【0033】

表 I I 中の相溶性で「○」は相溶、「×」は非相溶の関係であることを示している。また、表 I I 中の効果で「△」はやや改良、「○」は明らかに改良、「◎」は大幅に改良されたことを示している。

【0034】

【表 2】

表 II

		標準例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 1
A 相ポリマー	NR-2	50	45	45	45
B 相ポリマー	SBR	50	45	45	45
ブロックポリマー	BP-1	—	10	—	—
	BP-2	—	—	10	—
	BP-3	—	—	—	10
<b>相溶性</b>					
ブロック a $\leftrightarrow$ ブロック b		—	×	×	×
ブロック a $\leftrightarrow$ A 相ポリマー		—	○	○	○
ブロック a $\leftrightarrow$ B 相ポリマー		—	×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ A 相ポリマー		—	×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ B 相ポリマー		—	○	○	○
<b>分子量の関係</b>					
$S_A = Mw_{30}(A)/Mw(a)$		—	1.8	1.7	0.8
$S_B = Mw_{30}(B)/Mw(b)$		—	1.2	0.6	0.6
<b>ゴム組成物の物性</b>					
引張り強さ (Mpa)		23.2	23.5	24.0	26.3
伸び (%)		370	378	380	418
耐摩耗性指数 (指数)		100	102	101	120
効果		—	△	△	◎

【0035】

【表 3】

表II (つづき)

		標準例 2	標準例 3	標準例 4
A 相ポリマー	NR- 1	80	—	—
	NR- 2	—	80	—
	NR- 3	—	—	80
B 相ポリマー	BR	20	20	20
<u>ゴム組成物の物性</u>				
引張り強さ(Mpa)		29.9	28.1	26.6
伸び(%)		568	578	579
耐摩耗性指数(指数)		100	100	100
疲労試験破断回数		2195900	2320300	2342100

【0 0 3 6】

【表 4】

表II (つづき)

		比較例 3	比較例 4	実施例 2
A相ポリマー	NR- 2	78	78	78
B相ポリマー	BR	19	19	19
ブロックポリマー	BP- 4	3	—	—
	BP- 5	—	3	—
	BP- 6	—	—	3
<u>相溶性</u>				
ブロック a $\leftrightarrow$ ブロック b		×	×	×
ブロック a $\leftrightarrow$ A相ポリマー		○	○	○
ブロック a $\leftrightarrow$ B相ポリマー		×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ A相ポリマー		×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ B相ポリマー		○	○	○
<u>分子量の関係</u>				
$S_A = Mw_{30}(A)/Mw(a)$		1.7	1.7	0.9
$S_B = Mw_{30}(B)/Mw(b)$		0.7	0.3	0.3
<u>ゴム組成物の物性</u>				
引張り強さ (Mpa)		28.4	28.3	30.6
伸び (%)		581	580	586
耐摩耗性指数 (指数)		101	102	106
疲労試験破断回数		2310000	2298700	3212400
効果		△	△	○

【0037】

【表 5】

表11 (つづき)

		比較例 5	実施例 3
A相ポリマー	NR-1	78	—
	NR-3	—	78
B相ポリマー	BR	19	19
ブロックポリマー	BP-5	—	3
	BP-6	3	—
<u>相溶性</u>			
ブロック a	ブロック b	×	×
ブロック a	⇔ A相ポリマー	○	○
ブロック a	⇔ B相ポリマー	×	×
ブロック b	⇔ A相ポリマー	×	×
ブロック b	⇔ B相ポリマー	○	○
<u>分子量の関係</u>			
$S_A = Mw_{90}(A)/Mw(a)$		1.3	1.2
$S_B = Mw_{90}(B)/Mw(b)$		0.3	0.3
<u>ゴム組成物の物性</u>			
引張り強さ (Mpa)		29.9	29.1
伸び (%)		572	599
耐摩耗性指数 (指数)		102	107
疲労試験破断回数		2188800	3400200
効果		△	○

【0038】

【表 6】

表II (つづき)

		標準例 5	比較例 6	実施例 4	実施例 5
A相ポリマー	NR-1	60	58	55	57.85
	NR-2	—	—	—	—
B相ポリマー	BR	40	39	39	39
ブロックポリマー	BP-6	—	3	3	3
ポリマー $\alpha$	$\alpha$ -1	—	—	3	—
	$\alpha$ -2	—	—	—	0.15
	$\alpha$ -3	—	—	—	—
	$\alpha$ -4	—	—	—	—
ポリマー $\beta$	$\beta$ -1	—	—	—	—
<b>相溶性</b>					
ブロック $a \leftrightarrow$ ブロック $b$		—	×	×	×
ブロック $a \leftrightarrow$ A相ポリマー		—	○	○	○
ブロック $a \leftrightarrow$ B相ポリマー		—	×	×	×
ブロック $b \leftrightarrow$ A相ポリマー		—	×	×	×
ブロック $b \leftrightarrow$ B相ポリマー		—	○	○	○
ポリマー $\alpha \leftrightarrow$ ブロック $a$		—	—	○	○
ポリマー $\alpha \leftrightarrow$ A相ポリマー		—	—	○	○
ポリマー $\beta \leftrightarrow$ ブロック $b$		—	—	—	—
ポリマー $\beta \leftrightarrow$ B相ポリマー		—	—	—	—
<b>分子量の関係</b>					
$S_A = Mw_{30}(A)/Mw(a)$		—	1.3	1.3	1.3
$S_B = Mw_{30}(B)/Mw(b)$		—	0.3	0.3	0.3
$S_a = Mw(a)/Mw(a)$		—	—	0.7	1
$S_b = Mw(b)/Mw(b)$		—	—	—	—
<b>ポリマー <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> の添加率/wt% (ブロックポリマーに対して)</b>					
		—	—	100	5
<b>ゴム組成物の物性</b>					
引張り強さ(Mpa)		27.9	28.3	29.2	28.7
伸び(%)		550	560	588	575
耐摩耗性指数(指数)		100	102	110	103
効果		—	△	◎	○

【0039】



【表 7】

表II (つづき)

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7
A相ポリマー	NR-1	55	52	55	55
	NR-2	—	—	—	—
B相ポリマー	BR	39	39	39	39
ブロックポリマー	BP-6	3	3	3	3
ポリマー $\alpha$	$\alpha$ -1	—	—	—	—
	$\alpha$ -2	3	6	—	—
	$\alpha$ -3	—	—	3	—
	$\alpha$ -4	—	—	—	3
ポリマー $\beta$	$\beta$ -1	—	—	—	—
<b>相溶性</b>					
ブロック $a \leftrightarrow$ ブロック $b$		×	×	×	×
ブロック $a \leftrightarrow$ A相ポリマー		○	○	○	○
ブロック $a \leftrightarrow$ B相ポリマー		×	×	×	×
ブロック $b \leftrightarrow$ A相ポリマー		×	×	×	×
ブロック $b \leftrightarrow$ B相ポリマー		○	○	○	○
ポリマー $\alpha \leftrightarrow$ ブロック $a$		○	○	○	○
ポリマー $\alpha \leftrightarrow$ A相ポリマー		○	○	○	○
ポリマー $\beta \leftrightarrow$ ブロック $b$		—	—	—	—
ポリマー $\beta \leftrightarrow$ B相ポリマー		—	—	—	—
<b>分子量の関係</b>					
$S_A = Mw_{90}(A)/Mw(a)$		1.3	1.3	1.3	1.3
$S_B = Mw_{90}(B)/Mw(b)$		0.3	0.3	0.3	0.3
$S_a = Mw(a)/Mw(a)$		1	1	1.2	1.4
$S_b = Mw(b)/Mw(b)$		—	—	—	—
<b>ポリマー <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> の添加率/wt% (ブロックポリマーに対して)</b>					
		100	200	100	100
<b>ゴム組成物の物性</b>					
引張り強さ(Mpa)		29.7	28.5	28.8	28.4
伸び(%)		585	588	577	562
耐摩耗性指数(指数)		108	103	105	102
効果		◎	○	○	△

【0040】

【表 8】

表II (つづき)

		実施例 9	実施例10	比較例 8	実施例11
A相ポリマー	NR- 1	58	56	—	—
	NR- 2	—	—	58	57.4
B相ポリマー	BR	38	38	39	39
ブロックポリマー	BP- 6	3	3	3	3
ポリマー $\alpha$	$\alpha$ - 1	—	—	—	—
	$\alpha$ - 2	—	2	—	0.6
	$\alpha$ - 3	—	—	—	—
	$\alpha$ - 4	—	—	—	—
ポリマー $\beta$	$\beta$ - 1	1	1	—	—
<b>相溶性</b>					
ブロック a $\leftrightarrow$ ブロック b		×	×	×	×
ブロック a $\leftrightarrow$ A相ポリマー		○	○	○	○
ブロック a $\leftrightarrow$ B相ポリマー		×	×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ A相ポリマー		×	×	×	×
ブロック b $\leftrightarrow$ B相ポリマー		○	○	○	○
ポリマー $\alpha$ $\leftrightarrow$ ブロック a		○	○	○	○
ポリマー $\alpha$ $\leftrightarrow$ A相ポリマー		○	○	○	○
ポリマー $\beta$ $\leftrightarrow$ ブロック b		○	○	○	○
ポリマー $\beta$ $\leftrightarrow$ B相ポリマー		○	○	○	○
<b>分子量の関係</b>					
$S_A = Mw_{30}(A)/Mw(a)$		1.3	1.3	0.7	0.7
$S_B = Mw_{30}(B)/Mw(b)$		0.3	0.3	0.3	0.3
$S_a = Mw(a)/Mw(a)$		—	—	1	1
$S_\beta = Mw(\beta)/Mw(b)$		0.3	0.3	—	—
<b>ポリマー <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> の添加率/wt% (ブロックポリマーに対して)</b>					
		33	100	—	20
<b>ゴム組成物の物性</b>					
引張り強さ (Mpa)		28.4	30	27.7	29.8
伸び (%)		570	590	566	602
耐摩耗性指数 (指数)		103	107	101	111
効果		○	◎	△	◎

【0 0 4 1】

【表 9】

表 III : NR/SBRブレンド配合 (重量部)

ゴム成分	100
カーボンブラック (N339)* <sup>1</sup>	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	2
老化防止剤 (6C)* <sup>2</sup>	3
ワックス	2
加硫促進剤 (NS)* <sup>3</sup>	1
硫黄	1.7

\* 1 : シーストKH 東海カーボン (株) 製

\* 2 : サントフレックス13 フレキシス (株) 製

\* 3 : サントキュアNS フレキシス (株) 製

【0042】

【表 10】

表IV (続き) : NR/BRブレンド配合 (重量部)

ゴム成分	100
カーボンブラック (N110)* <sup>1</sup>	50
亜鉛華	5
ステアリン酸	2
老化防止剤 (6C)* <sup>2</sup>	3
加硫促進剤 (NS)* <sup>3</sup>	1.2
硫黄	1

\* 1 : ダイアブラック I (三菱化学 (株) 製)

\* 2 : サントフレックス13 (フレキシス (株) 製)

\* 3 : サントキュアNS (フレキシス (株) 製)

【0043】

【表 11】

表V : A相及びB相として使用したポリマーの特性

	全体 (Mw)	30% (Mw)
NR-1* <sup>1</sup>	$7.57 \times 10^5$	$3.9 \times 10^5$
NR-2* <sup>2</sup>	$1.19 \times 10^6$	$2.6 \times 10^5$
NR-3* <sup>3</sup>	$4.65 \times 10^5$	$1.8 \times 10^5$
SBR* <sup>4</sup>	$3.72 \times 10^5$	$1.9 \times 10^5$
BR* <sup>5</sup>	$3.51 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$

【0044】

表Vの脚注

\* 1 : 天然ゴムRSS #3の素練り品。8インチの練りロール機で80℃にて

3 分間素練りを行った。

\* 2 : 天然ゴム SMR-L

\* 3 : 天然ゴム RSS # 3 の素練り品。8 インチの練りロール機で 8 0 ℃にて  
1 5 分間素練りを行った。

\* 4 : NS 1 1 4 (日本ゼオン (株) 製 SBR)

\* 5 : BR 1 2 2 0 (日本ゼオン (株) 製 BR)

【 0 0 4 5 】

【表 12】

表VI ブロックポリマーの特性

	ブロック a		ブロック b	
	ミクロ構造	M <sub>w</sub>	ミクロ構造	M <sub>w</sub>
BP-1	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	1.48×10 <sup>5</sup>	SBR(St=18重量%、Vn=11モル%)	1.61×10 <sup>5</sup>
BP-2	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	1.52×10 <sup>5</sup>	SBR(St=18重量%、Vn=11モル%)	3.12×10 <sup>5</sup>
BP-3	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	3.10×10 <sup>5</sup>	SBR(St=18重量%、Vn=11モル%)	3.21×10 <sup>5</sup>
BP-4	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	1.51×10 <sup>5</sup>	SBR(St=19重量%、Vn=46モル%)	1.47×10 <sup>5</sup>
BP-5	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	1.49×10 <sup>5</sup>	SBR(St=19重量%、Vn=46モル%)	3.22×10 <sup>5</sup>
BP-6	ポリイソブレン(cis/trans/vn=77/16/7)	3.01×10 <sup>5</sup>	SBR(St=19重量%、Vn=46モル%)	3.21×10 <sup>5</sup>

(注) BP-1～BP-6はn-ヘキサン溶媒中でブチルリチウム開始剤により2段重合して得た。

【0046】

【表 13】

表VII  $\alpha$ および $\beta$ として使用したポリマーの特性

ミクロ構造	Mw
$\alpha-1$ ポリイソプレン (cis/trans/vn=77/16/7)	$1.2 \times 10^5$
$\alpha-2$ ポリイソプレン (cis/trans/vn=77/16/7)	$1.8 \times 10^5$
$\alpha-3$ ポリイソプレン (cis/trans/vn=77/16/7)	$2.2 \times 10^5$
$\alpha-4$ ポリイソプレン (cis/trans/vn=77/16/7)	$2.5 \times 10^5$
$\beta-1$ SBR(St=19重量%、Vn=46モル%)	$1.0 \times 10^5$

(注)  $\alpha-1 \sim \alpha-4$  および  $\beta-1$  は有機溶媒中にて有機金属化合物を開始剤に重合して得た。

【0047】

上記例において評価した物性測定は下記方法で行なった。

引張強さ (Mpa) : JIS K6251 に準拠して行なった。

伸び (%) : JIS K6251 に準拠して行なった。

耐摩耗性試験 : ランボーン摩耗試験機を用い、スリップ率 25%、荷重 5kg の条件で測定した。結果は比較例 1 の配合を 100 とした指数 (耐摩耗性指数) で示した。この数字の大きいものが耐摩耗性が優れていることを示す。

疲労試験破断回数 : JIS 3 号ダンベル状サンプルを伸張歪 100% で 400rpm のサイクル速度で繰り返し変形を与え破断するまでの回数 (4 回の平均値) で示す。

【0048】

ポリマーの非相溶性は以下の方法で判定した。

1) ポリマーブレンドのポリマー相 A 及び B の非相溶性はポリマーブレンドを加硫して、凍結法により超薄切片試料を作成後、四酸化オスミウムベンゼン溶液で室温で約 15 時間気相染色する。これを透過型電子顕微鏡で約 5 千から 1 万倍で観察することにより相分離構造の有無を観察する。

【0049】

2) ブロックコポリマーのブロック a 及び b の非相溶性はブロックコポリマーを未加硫状態で上記と同様な試料を作成後、透過型電子顕微鏡で約 6 万倍で観察することで相分離構造の有無を観察する。

【0050】

3) ブロックコポリマーの各ブロックとポリマーブレンドの各ポリマー相との非相溶性は各ブロックを構成するポリマーに相当するポリマーを別々に重合作成し、各々のマトリックスポリマーと混練、加硫したものを上記と同様にして電子顕微鏡観察用試料を作成し、約 5 千～1 万倍で観察して相分離構造の有無を観察する。

【0051】

その他、相溶、非相溶の判定には  $\tan \delta$  の温度分散曲線によりピークがバイモダルであるか否かで判断する方法や DSC 測定によりブレンドポリマーのガ



ラス転移温度が複数観測されるか否かで判断する方法を用いてもよく、更に相分離構造が数十ミクロンに及べば光学顕微鏡によっても判定できる。この中でも前記の電子顕微鏡による直接観察が最も感度の高い方法である。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

以上説明した通り、また実施例 1 ～ 1 1 に示したように、本発明に従ったゴム組成物は、比較例 1 ～ 8 のゴム組成物に比較して、引張強さ、伸び、耐摩耗性、耐疲労性などの機械的強度が改良される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

前記式 (I) 及び (II) のポリマー相 A 及び B のポリマーの低分子量部分の分子量を求める基礎の GPC 測定分子量の分子量分布曲線（微分分子量曲線）の一例を示す図面である。

GPC 測定条件

GPC：東ソー製 HLC-8020

カラム：GMH-HR-H 2本

温度：40℃

移動相：THF

標準物質：標準ポリスチレン 1000～1000万の間で10点使用

近似方法：3次式による

ポリマー試料の調製：50mgのポリマーを10ccのTHFに溶解して、室温で約168時間攪拌、溶解した。0.5ミクロンのフィルター（東ソー製H25-5）で濾過し不溶分を除去したものをサンプルとした。

GPCへの注入量は、400μlとした。

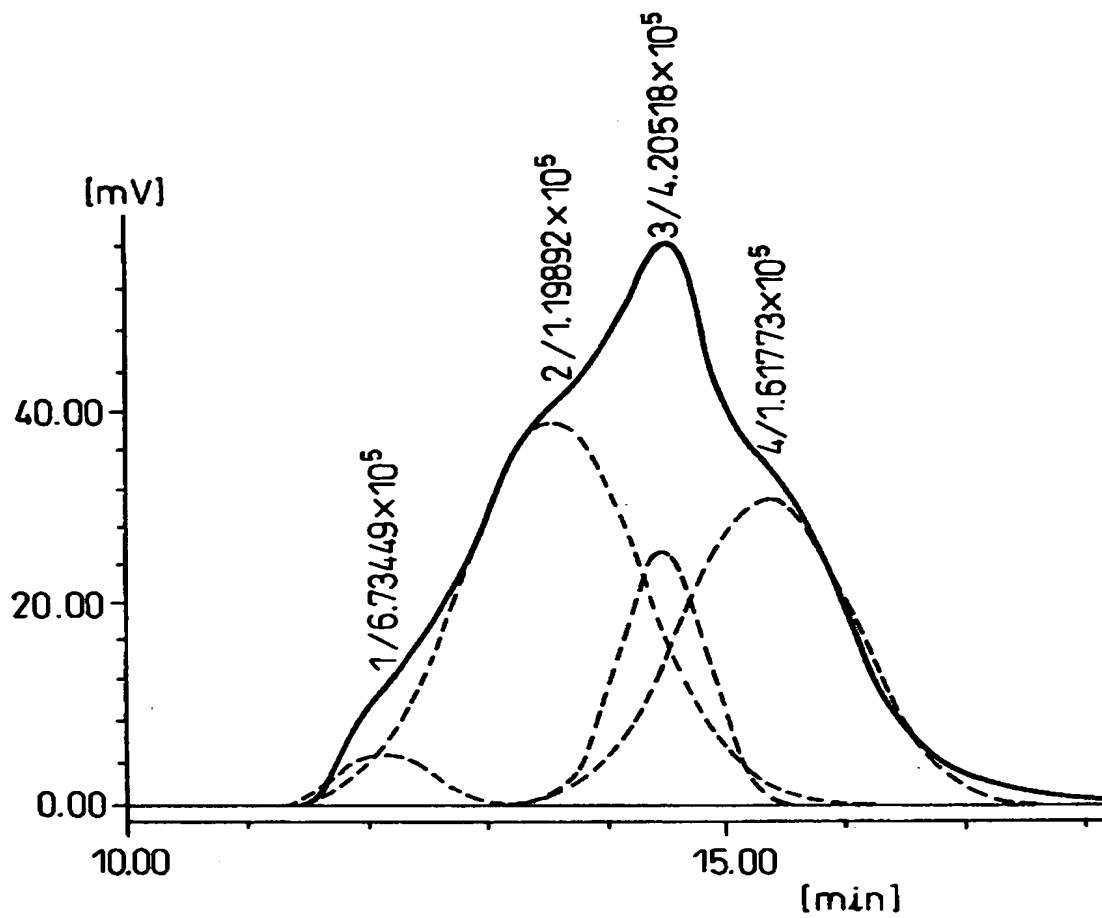
【図 2】

前記図 1 の分子量分布曲線を変換した積分分子量曲線を示す図面であり、図 2 に示すように累積面積 30% の分子量から式 (I) 及び (II) の  $M_{w30}(A)$  及び  $M_{w30}(B)$  を求める。

【書類名】 図面

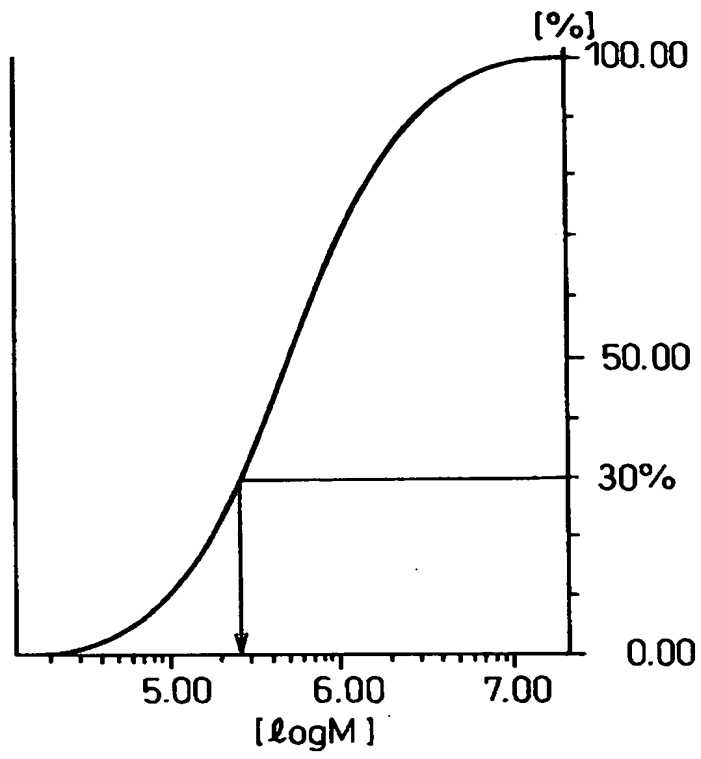
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 引張強度、伸び及び耐摩耗性等が改良されたゴム組成物の提供。

【解決手段】 (i) 共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーを含む 2 種以上のジエン系ゴムからなり、かつポリマー相 A および B を形成する非相溶ポリマーブレンド系に、(ii) 2 種以上の互いに非相溶性のブロック a 及び b であって、ブロック a がポリマー相 A と相溶性でポリマー相 B とは非相溶性であり、かつブロック b がポリマー相 B と相溶性でポリマー相 A とは非相溶性であるブロック a 及び b を有し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニルであるモノマーからなるブロックコポリマーを全ポリマー成分 1 0 0 重量部あたり 0. 1 ～ 2 0 重量部配合してなり、かつ、(iii) ポリマー相 A 及び B の各相を形成するポリマーの分子量が本文中で説明する式 (I) 及び (II) を満足するゴム組成物。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋5丁目36番11号

氏 名 横浜ゴム株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏 名 日本ゼオン株式会社